

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151205

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl. C08F 4/642  
C08F210/02  
C08F210/18

(21)Application number : 07-254856 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1995 (72)Inventor : YAMAMOTO KEISAKU  
WAKATSUKI CHIKU  
HOZUMI HIDETAKE  
FURUSAWA ATSUKO

(30)Priority

Priority number : 06238837 Priority date : 03.10.1994 Priority country : JP  
07245816 25.09.1995 JP

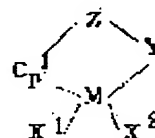
## (54) REPARATION OF COPOLYMER RUBBER

(57)Abstract:

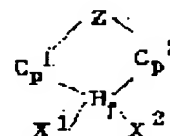
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer rubber and an ethylene/ $\alpha$ -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber both having desirable properties by using a catalyst comprising a specific transition metal complex, a borate compd. and an organoaluminum compd.

SOLUTION: A catalyst comprising the following components (A) to (C) is used. The component (A) is a transition metal complex of the formula 1 or 2 (wherein M is a transition metal of the Group IVB in the periodic table; CP1 and CP2 are each a cyclopentadienyl group  $\pi$ -bonded to M or Hf, or its deriv.

group; X1 and X2 are each an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand; Y is a ligand having a nitrogen atom, a phosphorus atom, an oxygen atom or a sulfur atom; and Z is an oxygen atom, a sulfur atom, a boron atom, or an atom of the Group IVA in the periodic table, provided that Y and Z may be combined to form a condensed ring). The component (B) is a borate compd. The component (C) is methylaluminoxane, or an organoaluminum compd. contg. an alkyl group having at least one branch.



I



II

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

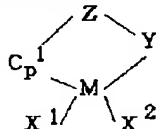
**CLAIMS**


---

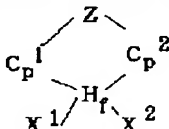
[Claim(s)]

[Claim 1] the bottom of existence of the catalyst system containing a following (A) component - (C) component, ethylene, and alpha-me -- the polymerization of the fan is carried out -- making -- 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, and a consistency (d) -- 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> it is -- the manufacture approach of the ethylene-alpha olefin copolymer rubber characterized by obtaining a copolymer.

(A) Component : the transition metal complex expressed with a chemical formula



(1)



(2)

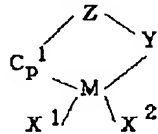
here -- M -- the [ periodic table ] -- the ligand in which an IVB group's transition metals are expressed, Cp1 and Cp2 express the cyclopentadienyl group which is carrying out the pi bond to M or Hf, or its induction radical, X1 and X2 express an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand, and Y has a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom -- expressing -- Z -- the [ oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or periodic table ] -- an IVA group's atom is expressed. However, Y and Z may unite and may form the condensed ring.

(B) component: -- borate compound (C) component: -- the organoaluminium compound [claim 2] containing the alkyl group which has methyl aluminoxane or at least one branching (A) The manufacture approach according to claim 1 that a component is dimethyl (the 3rd class butyl amide)-(tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride or ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride, the (B) component is triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate or N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, and the organoaluminium compound of the (C) component is methyl aluminoxane or triisobutylaluminum.

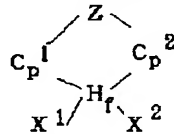
[Claim 3] The manufacture approach of ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber that the polymerization of ethylene, an alpha olefin, and the nonconjugated diene is carried out under existence of the catalyst system containing a following (A) component - (C) component, and 30 to 90 % of the

weight of ethylene contents and a consistency (d) are characterized by obtaining the copolymer 0.840–0.900g/cm of whose 3 and iodine numbers are 0.5–40.

(A) Component : the transition metal complex expressed with a chemical formula



(1) or (2) (1)



(2)

here -- M -- the [ periodic table ] -- the ligand in which an IVB group's transition metals are expressed, Cp1 and Cp2 express the cyclopentadienyl group which is carrying out the pi bond to M or Hf, or its induction radical, X1 and X2 express an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand, and Y has a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom -- expressing -- Z -- the [ oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or periodic table ] -- an IVA group's atom is expressed. However, Y and Z may unite and may form the condensed ring.

(B) component: -- borate compound (C) component: -- the organoaluminium compound [claim 4] containing the alkyl group which has methyl aluminoxane or at least one branching (A) The manufacture approach according to claim 3 that a component is dimethyl (the 3rd class butyl amide)–(tetramethyl–eta5–cyclopentadienyl) silane titanium dichloride or ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride, the (B) component is triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate or N, and N–dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, and the organoaluminium compound of the (C) component is methyl aluminoxane or triisobutylaluminum.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of new ethylene-alpha olefin copolymer rubber or ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber. An ethylene-alpha olefin copolymer or ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber is a rubber ingredient known as EPM or EPDM, respectively, and is the reforming material of various resin, electric-wire coat material, tarpaulin material, a belt and various hose, and a thing further used extensively as an autoparts ingredient. When still more nearly required, it vulcanizes with sulfur, a peroxide, etc. and a rubber property is increase-used.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] As the manufacture approach of these conventional rubber, generally, with the catalyst of a vanadium system, are and it has been made. Furthermore, some catalyst systems for olefin polymerization are known. For example, the manufacture approach of the olefins which use the metallocene compound and aluminoxane of transition metals as a catalyst is indicated by JP,58-19309,A. Although this catalyst was excellent in copolymerization nature with high activity, it had the problem of needing expensive aluminoxane in large quantities.

[0003] Moreover, the polymerization method of olefins using a transition metal complex, a boron complex, and a little aluminium compound as a catalyst is indicated by JP,5-262823,A and JP,5-43618,A. There was a problem of not being enough in the purpose of an alpha olefin content being high, and a consistency being low moreover, and manufacturing the copolymer rubber of the amount of macromolecules which is duality or 3 yuan, by this approach.

[0004] Furthermore, EP-A Although the approach of copolymerizing ethylene and an alpha olefin was indicated by 0,612,768, using a transition metal complex, a boron complex, and an aluminium compound as a catalyst, by this approach, there was a problem of needing a hot reaction condition for obtaining a macromolecule polymer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, development of the manufacture approach for manufacturing these EPM(s) and the thing which has a more efficient more cheap and further more good property for EPDM rubber is desired. For example, development of a catalyst system with higher catalytic activity will lower production time, therefore will offer the more efficient advantageous manufacture approach in cost. In order that the amount of the catalyst furthermore used in this case may decrease, it makes a product omissible [ a decatalyst or the process which carries out deashing processing ], and becomes the cost of a product, and a pan with a very advantageous thing on quality.

[0006] this invention persons therefore, by using the catalyst system indicated below, as a result of repeating examination wholeheartedly about the new manufacture approach of copolymer rubber of having a desirable property By copolymerizing ethylene and an alpha olefin or ethylene, an alpha olefin, and nonconjugated diene under existence of the catalyst system containing a (following A) - (C) component It came to complete header this invention for the manufacture approach under the mild conditions of EPM which has high molecular weight and has a desirable property, and EPDM copolymer rubber.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

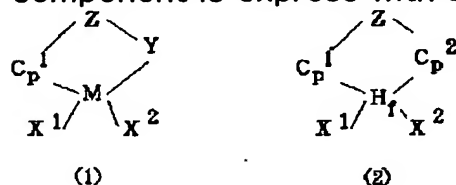
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## MEANS

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention carries out the polymerization of ethylene and the alpha olefin under existence of the following catalyst system. 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, and a consistency (d) -- 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> etc. -- the manufacture approach of the ethylene-alpha olefin copolymer rubber whose manufacture of the copolymer rubber which has many properties is enabled -- And the polymerization of ethylene, an alpha olefin, and the nonconjugated diene is carried out. The manufacture approach of the ternary polymerization object rubber which has many properties of 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> and iodine number 0.5-40 grade 30 to 90 % of the weight of ethylene contents and a consistency (d) enable is offered.

[0008] more specifically, this invention carries out the polymerization of ethylene and the alpha olefin under existence of the catalyst system containing a following (A) component - (C) component -- making -- 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, and a consistency (d) -- 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> it is -- transition metal complex concerning the manufacture approach of the ethylene-alpha olefin copolymer rubber characterize by obtaining a copolymer by which the (A) component is express with a chemical formula (1) or (2)



here -- M -- the [ periodic table ] -- the ligand in which an IVB group's transition metals are expressed, Cp1 and Cp2 express the cyclopentadienyl group which is carrying out pi bonding to M or Hf, or its induction radical, X1 and X2 express an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand, and Y has a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom -- expressing -- Z -- the [ oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or periodic table ] -- an IVA group's atom is expressed. however, Y and Z may unite and may form the condensed ring -- it is -- as a (B) component, it is a borate compound and is an organoaluminium compound containing the alkyl group which has methyl aluminoxane or at least one branching as a (C) component.

[0009] Furthermore, especially the manufacture approach of the copolymer rubber concerning this invention is characterized by the (A) component being dimethyl (the 3rd class butyl amide)-(tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride or ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride. Moreover, it is characterized by the (B) component being triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate or N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate. Moreover, it is desirable that the organoaluminium compound of the (C) component is especially methyl aluminoxane or triisobutylaluminum.

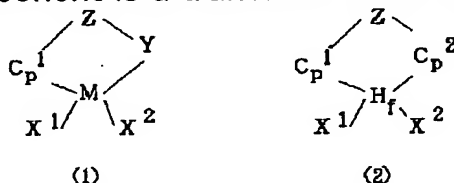
[0010] Moreover, the manufacture approach of the copolymer rubber concerning this invention is characterized by the number of the amount-used ratios (mole ratio) of the (A) component / (B) component being one (0.01-100). Furthermore, it is characterized by the amount-used ratio (mole ratio) of the (A) component / (C) component being 1/(1-1000).

[0011] Moreover, in this polymerization method, the manufacture approach of copolymer rubber of carrying out polymerization temperature at -20 degrees C or more less than 120 degrees C is started.

[0012] Moreover, this invention relates to the manufacture approach of the copolymer rubber further characterized by an alpha olefin being a propylene or 1-butene.

[0013] Furthermore, the manufacture approach of the ternary polymerization object rubber of EPDM carries out the polymerization of ethylene, an alpha olefin, and the nonconjugated diene under existence of the catalyst system containing a following (A) component - (C) component, and requires 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, and a consistency (d) for the manufacture approach of ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber that 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> and the iodine number are characterized by obtaining the copolymer which is 0.5-40.

[0014] (A) A component is a transition metal complex expressed with a chemical



formula (1) or (2).

here -- M -- the [ periodic table ] -- the ligand in which an IVB group's transition metals are expressed, Cp1 and Cp2 express the cyclopentadienyl group which is carrying out pi bonding to M or Hf, or its induction radical, X1 and X2 express an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand, and Y has a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom -- expressing -- Z -- the [ oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or periodic table ] -- an IVA group's atom is expressed. however, Y and Z may unite and may form the condensed ring -- it is -- as a (B) component, it is a borate compound and is an organoaluminium compound containing the alkyl group which has methyl aluminoxane or at least one branching as a (C) component.

[0015] Furthermore, especially the manufacture approach of the copolymer rubber



concerning this invention is characterized by the (A) component being dimethyl (the 3rd class butyl amide)-(tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride or ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride. Moreover, it is characterized by the (B) component being triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate or N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate. Moreover, it is desirable that the organoaluminium compound of the (C) component is especially methyl aluminoxane or triisobutylaluminum.

[0016] Moreover, the manufacture approach of the copolymer rubber concerning this invention is characterized by the number of the amount-used ratios (mole ratio) of the (A) component / (B) component being one (0.01-100). Furthermore, it is characterized by the amount-used ratio (mole ratio) of the (A) component / (C) component being 1/(1-1000).

[0017] Moreover, in this polymerization method, the manufacture approach of copolymer rubber of carrying out polymerization temperature at -20 degrees C or more less than 120 degrees C is started.

[0018] Moreover, this invention relates to the manufacture approach of the copolymer rubber further characterized by an alpha olefin being a propylene or 1-butene.

[0019] Furthermore, 30 to 90 % of the weight of ethylene contents and a consistency (d) are characterized by obtaining the copolymer 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> and whose iodine number are 0.5-40 as the manufacture approach of ternary polymerization object rubber. The manufacture approach of ethylene, a propylene, and 5-ethylidene-2-norbornene ternary polymerization object rubber is started, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and the (C) component use [ the (A) component / dimethyl (the 3rd class butyl amide)-(tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride and the (B) component ] triisobutylaluminum as a catalyst component, and the temperature of 20-80 degrees C and pressure 1-300atm of a polymerization are the most effective.

[0020] Furthermore, as the manufacture approach of ternary polymerization object rubber, 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, The ethylene with which a consistency (d) is characterized by 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> and the iodine number obtaining the copolymer which is 0.5-40, It is a thing concerning the manufacture approach of a propylene and 5-ethylidene-2-norbornene ternary polymerization object rubber. The (A) component as a catalyst component Ethylene bis-indenyl hafnium dichloride, (B) Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and the (C) component use [ a component ] triisobutylaluminum and the temperature of 20-80 degrees C and pressure 1-300atm of a polymerization are the most effective.

[0021]

[Embodiment of the Invention]

[0022] Hereafter, this invention is explained to a detail.

(A raw material, ethylene, alpha olefin) In this invention, especially although especially an usable alpha olefin is not restricted, its thing of the shape of about ten chain is suitably usable from a carbon number 3. For example, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-

decene, etc. can be mentioned. These alpha olefins can still also use one-kind simple substances or two or more of such mixture. About selection of these alpha olefins, it is suitably selectable so that it may become the most desirable on the property of the copolymer rubber to generate. It is making desirable the physical properties at the time of vulcanizing the mixture containing a copolymer or the copolymer concerned concerned as an example of selection etc.

[0023] Furthermore, when using the above-mentioned various alpha olefins, modification of conditions with the polymerization method substantial generally concerning this invention is unnecessary, it is possible to obtain the copolymer rubber which has a desirable property by optimizing the quantitative ratio of catalyst each component, reaction temperature, reaction pressure, etc., and slight adjustment of the above-mentioned reaction condition can be easily carried out using this contractor's knowledge. For example, the quantitative ratio of each catalyst component is changed in the range indicated by this invention, and the polymerization conditions which obtain the copolymer which has a desirable property can be found out.

[0024] In this invention, especially a limit does not have usable nonconjugated diene, either. The various diene compounds of the shape of annular or a chain are suitably usable. As an example of annular nonconjugated diene, it is a dicyclopentadiene, the 2-methyl -2, 5-norbornadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, etc., and they are 1, 4-hexadiene, 1, 6-OKUTA diene, the 6-methyl -1, 5-heptadiene, etc. as an example of chain-like nonconjugated diene.

[0025] In manufacture of the ethylene-alpha olefin-nonconjugated diene copolymer which has a desirable property concerning this invention, about selection of these nonconjugated diene, it is suitably selectable so that it may become the most desirable on the property of the copolymer rubber to generate. It is making desirable the physical properties at the time of vulcanizing the mixture containing a copolymer or the copolymer concerned concerned as an example of selection etc.

[0026] Furthermore, the conditions on which the polymerization method concerning this invention is generally indicated by this specification when using the above-mentioned various nonconjugated diene, and substantial modification are unnecessary, for example, it is possible to obtain the copolymer rubber which has a desirable property by optimizing selection of a catalyst, the quantitative ratio of each component of catalyst each, reaction temperature, reaction pressure, etc., and slight adjustment of the above-mentioned reaction condition can be easily carried out using this contractor's knowledge. For example, the quantitative ratio of each catalyst component is changed in the range indicated by this invention, and the polymerization conditions which obtain the copolymer which has a desirable property can be found out.

[0027] (Catalyst system) Let a catalyst component (A), a co-catalyst component (B), and (C) be indispensable things as a configuration of a catalyst system usable to the manufacturing method of the copolymer which has a desirable property concerning this invention.

[0028] a group expressed with said chemical formula (1) or (2) as a (A) component desirable and usable at this invention -- it is a transition metal complex. here --

the inside of a formula, and M -- the [ periodic table ] -- an IVB group's transition metals -- expressing -- Cp1 And Cp2 the cyclopentadienyl group which can carry out pi bonding to M or Hf, or its derivative radical -- expressing -- X1 And X2 the ligand in which an anionic ligand or a neutral Lewis salt ligand is expressed, and Y has a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom -- expressing -- Z -- the [ oxygen atom, sulfur atom, boron atom or periodic table ] -- an IVA group's atom is expressed. However, Y and Z may unite and may form the condensed ring.

[0029] In this invention suitably as an usable chemical formula (1) example -1, 2-ethane diyl zirconium dichloride, (The 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) -1, 2-ethane diyl titanium dichloride, (The 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) -1, 2-ethane diyl zirconium dichloride, (Methylamide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) -1, 2-ethane diyl titanium dichloride, (Methylamide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) - methylene titanium dichloride, (Ethyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) Dimethyl- (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride, (The 3rd class butyl amide) Dimethyl (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane zirconium dibenzyl, (The 3rd class butyl amide) Dimethyl (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride, (Benzyl amide) And (phenyl phosphide) metal coordinated complexes, such as dimethyl (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane zirconium dibenzyl, can be mentioned.

[0030] furthermore, as an example of a compound expressed with a chemical formula (2) Ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride, dimethylsilyl screw (2, 4, 5-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Dimethylsilyl screw (3-methylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Dimethylsilyl screw (4-t-butyl-2-methylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diethyl silyl screw (2, 4, 5-trimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diethyl silyl screw (2, 4-dimethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diethyl silyl screw (3-methylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diethyl silyl screw (4-t-butyl-2-methylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Isopropyl (cyclopentadienyl) (fluorenyl) hafnium dichloride, Diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) hafnium dichloride, Methylphenyl methylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) hafnium dichloride, Isopropyl (cyclopentadienyl) (2, 7-G t-butyl fluorenyl) hafnium dichloride, Diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (2, 7-G t-butyl fluorenyl) hafnium dichloride, Methylphenyl methylene (cyclopentadienyl) (2, 7-G t-butyl fluorenyl) hafnium dichloride, Isopropylidene screw (cyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diphenyl methylenebis (cyclopentadienyl) hafnium dichloride, Methylphenyl methylenebis (cyclopentadienyl) hafnium dichloride, Isopropylidene (cyclopentadienyl) (tetramethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (tetramethylcyclopentadienyl) hafnium dichloride, Isopropylidene (indenyl) hafnium dichloride, diphenyl methylenebis (indenyl) hafnium dichloride, Methylphenyl methylenebis (indenyl) hafnium dichloride, Dimethyl silylene screw (indenyl) hafnium dichloride, dimethyl silylene screw (4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) hafnium dichloride, Diphenyl silylene screw (indenyl) hafnium dichloride, methylphenyl silylene screw (indenyl) hafnium dichloride, ethylene screw (4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) hafnium dichloride, etc. are mentioned.

[0031] Furthermore, two or more sorts can be combined and the catalyst described above in this invention can also be used, even if independent.

[0032] The co-catalyst (B) component which constitutes the catalyst system of this invention is a borate compound which reacts with the transition metals in the above-mentioned component (A), and forms the complex of ionicity. That is, although the (B) component is configured weakly rather or carries out an interaction to the cationic compound which is a compound which can be made into cationicity and generated the above-mentioned transition metal complex further, a reaction is a borate compound which does not carry out but offers an opposite anion. Specifically, the ammonium salt of tetrakis phenyl borate and tetrakis (pentafluorophenyl) borate, sulfonium salt, phosphonium salt, etc. are raised as what contains an activity proton as an usable thing suitably in this invention. The ionicity compound represented by triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate etc. is raised as what furthermore does not contain an activity proton and has Lewis acid, such as carbonium ion.

[0033] The ionicity compound which has an ion pair as shown in a chemical formula (3) below as a more concrete example, and the compound of neutral Lewis acid nature can be raised.

[D-] [E-] (3)

As an example of [D-] expressed with a chemical formula (3) Trimethylammonium, triethyl ammonium containing an activity proton, TORIPURO pill ammonium, tributyl ammonium, N, and N-dimethyl anilinium, N and N-diethyl anilinium, N and N, 2 and 4, 6-pentamethylanilinium, Triphenyl carbenium ion, tropylium ion, etc. which do not contain compounds, such as triphenyl phosphonium, the Tori (o-tolyl) phosphonium, the Tori (p-tolyl) phosphonium, and the Tori (mesityl) phosphonium, or an activity proton are raised. Furthermore as an example of [E-], tetraphenyl borate, tetrapod (pentafluorophenyl) borate, Tetrapod (o-fluoro phenyl) borate, tetrapod (p-fluoro phenyl) borate, Tetrapod (m-fluoro phenyl) borate, tetrapod (3, 5-difluoro phenyl) borate, Tetrapod (2, 5-difluoro phenyl) borate, tetrapod (2, 6-difluoro phenyl) borate, Tetrapod (o-tolyl) borate, tetrapod (p-tolyl) borate, tetrapod (3, 5-dimethylphenyl) borate, Tetrapod (2, 5-dimethylphenyl) borate, OKUTA deca borate, dodeca borate, 1-KARUBA undeca borate, 1-KARUBA dodeca borate, etc. are raised.

[0034] Furthermore, the co-catalyst (C) component which constitutes the catalyst system of this invention is  $R_2AlO(Aluminiu(m)R)-O)_nAlR_2$ . The shape of a straight chain (aluminum(R)-O) and  $n+2$  It is an organoaluminium compound containing the alkyl group which has annular methyl aluminosiloxane [ like ] (polymerization degree 0-40, preferably [ a methyl group and n ] 5-40) or at least one branching. [ like ] [ R ] Furthermore, an organoaluminium compound is usually expressed with a chemical formula (4).

$AlRbRb'Rb''$  (4)

They are Rb, Rb', and Rb'' here. You may differ, even if respectively the same, and a hydrogen atom, a halogen atom, an amide group, an alkoxy group, or a hydrocarbon group is expressed, among those at least one needs to be the hydrocarbon group which has branching. As a concrete example of a compound expressed with a general formula (4), triisopropyl aluminum, diisopropyl aluminum

chloride, isopropyl aluminum dichloride, triisobutylaluminum, diisobutyl aluminum chloride, isobutyl aluminum dichloride, Tri t-butyl aluminum, JI t-butyl aluminum chloride, t-butyl aluminum dichloride, etc. are raised, and especially triisobutylaluminum is desirable.

[0035] In this invention, although a substantial change is not made from the conditions indicated on these specifications about the selection of a catalyst system which gave [ above-mentioned ] explanation, in order to acquire the desirable property which a product slack copolymer has, about the combination of the class of the above-mentioned catalyst system, it optimizes easily and is selectable. For example, it is easy to find out the optimum conditions of manufacture to the desirable property of product slack copolymer rubber based on a well-known design of experiment etc. in this contractor by the class of the optimal catalyst component (A) and the optimal co-catalyst (B), and (C) and selection of a quantitative ratio.

[0036] The catalyst system used by this invention is what uses (A), (B), and (C) as a principal component. Although these quantitative ratios are not limited, of course depending on the class, the property of a desirable product, etc., generally (A) Usually it is desirable still more desirable that it is 1:0.01-1:100, the range of the ratio (mole ratio) of a component:(B) component is 1:0.5-1:10, and the range especially of a desirable thing is 1:1-1:5. Moreover, 1-1000 mols of 1-300 mols of 1-500, and especially desirable things are usually preferably used for the (C) component to one mol of (A) components. Especially methyl aluminoxane is expensive, and little amount used is so desirable that there is from a viewpoint of cost.

[0037] The above-mentioned component ratio is common strictly, and selection of the optimal manufacture conditions of copolymer rubber of having a desirable property for this contractor can be determined based on the usual design of experiment etc.

[0038] (Polymerization reaction) It is not restricted especially as a polymerization method for manufacturing the copolymer rubber which has a desirable property concerning this invention. It is preferably usable in polymerization conditions, such as ethylene or a propylene, by the Ziegler-Natta catalyst system or the Kaminsky catalyst system. As long as manufacture of the copolymer which has a desirable property concerning this invention is possible, which approaches, such as a bulk-polymerization method which uses a monomer as a solvent and a solution polymerization method in the inside of a suitable solvent, a suspension-polymerization method in the inside of a still more suitable inert solvent, and a vapor-phase-polymerization method under further various pressures, may be used, for example. Furthermore, a batch method or a continuous magnetization method may be used. Although it is not the substantial thing to change, the configuration indicated with this invention document in the manufacture approach of a copolymer of having a desirable property concerning this invention In each polymerization method about a required characteristic control condition About law, such as a method of separation of accommodation of adding selection of the catalyst system concerning this invention, the still more suitable supporting agent for the catalyst system which will start this invention if still more nearly required,

etc., concentration accommodation of a polymerization monomer, stirring conditions, and reaction temperature, and a generation polymer, it can optimize in the usual approach. ("New polymer manufacture process" Yasuharu Saeki, Shinzo Omi work)

[0039] The method of manufacturing the copolymer which has a desirable property concerning this invention in the example of this invention, although the polymerization by the solution polymerization method is indicated of not being limited to it is natural. Of course, optimization of the control condition of the above-mentioned various polymerization reactions can use the knowledge in a solution polymerization method. Therefore, one optimal embodiment of this invention by the solution polymerization method is explained below.

[0040] (The solution polymerization approach)

In adjustment this invention of a catalyst system, there is especially no limit in the sequence of contact of a catalyst component, and it is selectable in it by the class of the polymerization conditions to be used and monomer to be used, or addition conditions. For example, the (A) component and the (B) component may be contacted beforehand and may be used as it is, or the contact product which the (A) component and the (B) component are contacted and is obtained may be used, separating and washing it, and within a polymerization system, the contact product of the (A) component and the (B) component may be made to contact, and you may use. Furthermore, the (C) component may be beforehand contacted to the contact product of the (A) component, the (B) component or the (A) component, and the (B) component, and may be used.

[0041] Contact adjustment may be beforehand carried out out of the polymerization system of reaction, and you may make it contact within the polymerization system of reaction as an approach of contacting each component. Furthermore, a catalyst component can be beforehand added to a monomer and a polymerization solvent, or can also be directly added in a polymerization system. Furthermore, a catalyst component may be supported and used for inorganic (for example, zeolite system) or organic support (for example, polymer bead) if needed. As an inert hydrocarbon solvent used when preparing a catalyst beforehand, although there is especially no limit, specifically, it is possible alicyclic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, or a cyclopentane, a cyclohexane, and methylcyclopentane, and to use halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and a xylene, and ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, or such mixture further. Moreover, as for preparation temperature, it is usually desirable to consider as the range of -100-250 degrees C, and a pressure and preparation time amount can be set as arbitration.

[0042] Probably, the preparation time amount of long duration is needed when preparation temperature is low. Moreover, when a catalyst component causes a decomposition reaction or makes it react to the bottom of superfluous temperature, catalytic activity decreases. A catalyst is preferably prepared at polymerization reaction condition temperature. Specifically, 0-100 degrees C is still more desirable.

[0043] As a polymerization solvent, in this invention, there is especially no limit, for example, halogenated hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, or chloroform, and dichloromethane, etc. can be used for alicyclic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, or a cyclopentane, a cyclohexane, and methylcyclopentane, and a pan. Furthermore, these solvents may be independent or may combine two or more sorts of things. Moreover, it is also possible to use monomers, such as an alpha olefin, as the dissolution or its part.

[0044] Since polymerization temperature manufactures the copolymer which has a desirable property concerning this invention the optimal, it can be optimized by well-known various approaches, for example, a design of experiment etc., to this contractor. Generally, in this invention, -20 degrees C or more 0-100-degree C less than 120 degrees C [ 0-60-degree C ] are about 20-60 degrees C most preferably especially preferably still more preferably. When polymerization reaction temperature is too much low, labile is low and advance of a reaction stops in practice. Moreover, if it is made an elevated temperature too much, a catalyst system deactivates by decomposition etc., the side reaction which is not desirable will be concurrent, and the polymerization reaction itself will stop. Therefore, in order to maintain desirable catalytic activity and to obtain a practical polymerization reaction rate, reaction temperature will become settled suitably. Especially the catalyst system concerning this invention has the large effect by temperature, and it is one of the factors which influence most greatly for adjustments, such as the molecular structure of a product slack copolymerization object, and discrete quantity. About optimization of reaction temperature, it is possible by changing reaction temperature to find out desirable temperature width of face easily.

[0045] In order to act as the monitor of the advance of a reaction, various organic chemistry-analytical method is usable and the monitor of it becomes possible simple by various spectrum SUKOPI (IR, NMR, etc.) by partial sampling.

[0046] The approach which especially a limit does not have and is settled by adding poor solvents, such as an approach except a solvent or a methanol, by adding the approach except a solvent and a steam by distillation is possible for the separation from the reaction solution of a copolymer rubber polymerization resultant. The product furthermore collected from the polymerization solution by separation and recovery can be dried, and solid-state-like random-copolymer rubber can be obtained.

[0047] What generally has the following properties can manufacture the copolymer rubber obtained by the solution polymerization approach based on the manufacture approach concerning this invention. That is, an ethylene content is 30 - 90 % of the weight, and is the thing of 35 - 85% of the weight of the range especially preferably 32 to 88% of the weight preferably. moreover, glass transition temperature (Tg) is - 20 degrees C or less at least, and it is -30 degrees C or less at least preferably -- it is a thing -40 degrees C or less especially preferably. the consistency (d) as one desirable property of the copolymer rubber concerning this invention -- 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> the range -- desirable -- 0.845 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> the range -- it is -- especially -- desirable -- 0.850 - 0.898 g/cm<sup>3</sup> It is the range. As one desirable



property of the copolymer rubber which furthermore starts this invention, when copolymer rubber is ethylene- $\alpha$  olefin-disjugate diene interpolymer rubber, it is the range of the iodine number 0.5-40, is the range of 1-30 preferably, and is the thing of the range of 2-25 especially preferably.

[0048] Furthermore, as limiting viscosity  $[\eta]$  of the random-copolymer rubber measured in 70-degree-C xylene, it is the range of 1.0 dl/g $[\eta]$  < 8 dl/g, is 1.0 dl/g $[\eta]$  < 6 dl/g preferably, and is usually in the range especially expressed with 1.0 dl/g $[\eta]$  < 5 dl/g preferably.

[0049] If it writes with the molecular weight measured by the gel bar MIEISHONKUROMATOKURA fee (GPC), 100,000-10,000,000 have desirable weight average molecular weight  $M_w$ , as for the molecular weight of copolymer rubber, it is desirable to a pan that it is 150,000-1,000,000, and it is still more desirable to it that it is especially 200,000-1,000,000. Moreover, in number average molecular weight  $M_n$ , it is 80,000-500,000 that it is 50,000-5,000,000 desirable still more preferably, and it is the thing of the range of 100,000-500,000 especially preferably. Furthermore, the range of being 1.3-4.5 is 1.3-3.8 desirable still more preferably, and the range of molecular weight distribution ( $M_w/M_n=A_w/A_n$ ) is 1.3-3.0 especially preferably.

[0050] The same thing is substantially obtained with many properties of EPM for which the copolymer rubber obtained by the manufacture approach concerning this invention which has the above property parameter is generally used as a rubber material property, or EPDM. For example, (1) Mooney viscosity (MI1+4 120 degree C) is five or more things, and this corresponds to about one in the limiting viscosity  $[\eta]$  indicated by this specification. Furthermore, in (2) MFR (190 degrees C), it is 18 or less positive number.

[0051] Furthermore, in the manufacture approach concerning this invention, although it is important about especially control of molecular weight among the desirable properties explained above, in the manufacture approach concerning this invention, it is controllable by selection of a catalyst system, optimization of the component ratio, and optimization of polymerization temperature. Especially, the effect of selection of the component (C) which are the requirements for an indispensable configuration of this invention in selection of a catalyst system, methyl aluminoxane or the organoaluminium compound containing the alkyl group which has at least one branching, especially the organoaluminium compound that has an isobutyl radical is large.

[0052] In the purpose which manufactures the above-mentioned desirable copolymer rubber in the catalyst system concerning this invention Especially as for being suitable selection, selection of the organic aluminum (for example, TIBA) which has the isobutyl radical without branching which has methyl aluminoxane and branching, for example as compared with triethylaluminum by this organic aluminum coordination What is made to maintain high catalytic activity and promotes macromolecule-ization of a polymerization product at a catalytic activity core also with the comparatively mild polymerization reaction temperature in the manufacture conditions concerning this invention is presumed.



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

## [Example]

(Measuring method of a copolymer rubber property) Measurement of limiting viscosity [ $\eta$ ] was performed using the ubellohde's viscosimeter in 70-degree-C xylene. Specifically, the following procedures performed.

[0054] The sample dissolved 300mg in the 100ml xylene, and prepared about 3mg [/ml ] solution. Furthermore, the solution concerned was diluted to 1/2, 1/3, and 1/5, and each was measured using the ubellohde's viscosimeter in the 70 degrees C (\*0.1 degrees C) high-temperature-hot-water tub. The acquired value was repeatedly averaged and calculated 3 times each by each concentration.

[0055] molecular weight distribution -- a gel permeation chromatograph (GPC) -- it carried out by law (the product made from Waters, 150-CALC/GPC equipment).

[0056] For o-dichlorobenzene and measurement temperature, 140-degree-C use column is [ an elution solution ] Sodex by Showa Denko K.K. Packed ColumnA-80M and a molecular-weight reference material used polystyrene (the TOSOH CORP. make, molecular weight 68-8,400,000). These ratios ( $M_w/M_n$ ) are made into molecular weight distribution at the weight average molecular weight ( $M_w$ ) of the obtained polystyrene conversion, number average molecular weight ( $M_n$ ), and a pan.

[0057] A measurement sample dissolves about 5mg copolymer in 5ml o-dichlorobenzene, and is taken as the concentration of about 1mg/ml. Injection of the 400microl of the obtained sample solution was carried out. The elution solvent rate of flow was made into 1.0 ml/min, and the refractive index detector detected it. The consistency (d) was measured using the underwater substitution method. The glass-transition temperature (A:sample air Shigekazu Naka, the amount of B:sample water Nakashige, X: water temperature correction factor)  $T_g$  which asked for the consistency of 23 degrees C by count from  $A / (A-B) X$  type measured the sample which specifically carried out press forming to 25x25x2mm with DSCby SEIKO electronic industry company200 equipment using the automatic aerometer (Oriental energy machine company make).

[0058] Each sample set about 10mg to the sample cel made from aluminum, and measured from the temperature of -150 degrees C by performing a temperature up by part for 10-degree-C/to 150 degrees C.

[0059] The propylene content of the obtained copolymer rubber was measured with the infrared absorption spectrum (IR spectrum), using polypropylene,

polyethylene, and ethylene propylene rubber (50:50) as a reference standard. The measurement sample was measured as about 0.1mm film using the hotpress machine.

[0060] Measurement was made into the average of the value measured 3 times at the reference value (work, such as work s, such as characterization Takayama of the polyethylene by the infrared absorption spectrum, and Usami , or Die Makromolekulare Chemie, 177,461(1976) Mc Rae, M.A., Madams, and W.F.) by using the absorption peak (methyl branching) of \*\*\*\* 1155cm<sup>-1</sup> as a marker.

[0061] Similarly, using Pori 5-ethylidene-2-norbornene as a reference standard, the iodine number of EPDM was measured with the infrared spectrum, and was made into the value which used the absorption peak of 1688cm<sup>-1</sup> (ENB double bond) as the marker.

[0062] Catalytic activity divided the weight (g) of the copolymer rubber generated after the polymerization time amount progress for 30 minutes based on the reaction condition of a publication in the example 1 by the number of millimols of the used catalyst (component (A)), and expressed it with P-g/cat-mmol-h converted into the amount per hour more.

[0063] The separable flask reactor of the capacity 21 which formed example 1 stirrer, the thermometer, the dropping funnel, and the reflux condenser was decompressed, back nitrogen gas was introduced, and nitrogen inert gas replacement of the interior was carried out. n-hexane 1L dried in this flask was introduced as a polymerization solvent. Continuation feed of ethylene and the propylene mixed gas (a flow rate, ethylene:propylene =8:2NL/min) was carried out here in ordinary pressure, and temperature of a solvent was made into 30 degrees C using the constant temperature bath.

[0064] Subsequently, triisobutylaluminum (Following TIBA, a brief sketch, 1.175mmol) was added to the polymerization solvent.

[0065] (The 3rd class butyl amide) The polymerization reaction was performed by adding the solution which added and dissolved triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate (0.0236mmol) in toluene 10ml continuously into the dimethyl (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride (approach given in JP,3-163088,A is followed and they are composition and 0.0047mmol) polymerization solvent, and stirring for 30 minutes. Then, 16g ethylene propylene copolymer rubber was obtained by removing a solvent from a reaction mixture by the rotary evaporator. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 1.

[0066] Except having used with a degrees of polymerization of seven or more toluene solution methyl aluminoxane (it being written as MAO TOSOH, Akzo 2 mol/l toluene solution, and henceforth) 1.175mmol instead of TIBA in example 2 example 1, it carried out on the same conditions as an example 1, and 11g ethylene propylene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 1.

[0067] Instead of the triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate used in example 3 example 1, except having used N and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate (0.0236mmol), it carried out on the same conditions as an example 1, and 69g ethylene propylene copolymer rubber was obtained. The

property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 1.

[0068] Set in the example of comparison 1 example 1. Except having used triethylaluminum (they being TEA, a brief sketch, and 1.300mmol henceforth) instead of TIBA further used in the example 1 using the dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride (0.0052mmol) and triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate (0.026mmol) which were used, it carried out on the same conditions (however, polymerization time amount 1 hour) as an example 1, and 7.6g ethylene propylene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 3.

[0069] Except having used ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride (0.0047mmol), N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate (0.0236mmol) and TIBA (1.175mmol) instead of the dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride used in example 4 example 1, it carried out like the example 1 and 4.3g ethylene propylene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 1.

[0070] The polymerization of the same actuation as an example 1 was performed and carried out for 1 hour except having used ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride 0.0047mmol, triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) PORETO 0.0236mmol, and TEA1.175mmol in example of comparison 2 example 1 instead of dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride. Consequently, 5.3g ethylene propylene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 3.

[0071] In example 5 example 1, 5-ethylidene-2-norbornene (they are ENB, and a brief sketch and 8mmol henceforth) was further performed like the example 1 except having added before catalyst addition, and 53g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 2.

[0072] Except having added ENB (8mmol) before catalyst addition further in example 6 example 1, and having used MAO (1.175mmol) instead of TIBA, it carried out like the example 1 and 20g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 2.

[0073] Except having added ENB (8mmol) before catalyst addition further in example of comparison 3 example 1, and having used TEA (1.175mmol) instead of TIBA, it carried out like the example 1 and 1.8g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 3.

[0074] Set in the example 7 example 1. Ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride (0.0047mmol), triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) PORETO (0.0236mmol), and TIBA (1.175mmol) were used instead of the used dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride, further, except having added ENB (8mmol) before catalyst addition, it carried out like the example 1 and 1.1g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 2.

[0075] Set in the example 8 example 1. Ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride

(0.0047mmol), triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) PORETO (0.0236mmol), and MAO (1.175mmol) were used instead of the used dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride, further, except having added ENB (4mmol) before catalyst addition, it carried out like the example 1 and 2.1g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 2. [0076] Set in the example of comparison 4 example 1. Ethylene screw (indenyl) hafnium dichloride (0.0047mmol), triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) PORETO (0.022mmol), and TEA (1.100mmol) were used instead of the used dimethyl (the 3rd class butyl amide) (tetramethyl-eta5-cyclopentadienyl) silane titanium dichloride, further, except having added ENB (4mmol) before catalyst addition, it carried out like the example 1 and 0.2g ethylene propylene diene copolymer rubber was obtained. The property of the obtained copolymer rubber is shown in Table 3.

[0077] A result shows the following thing. It is clearly shown as a catalyst (A) component by the example 1 and the example 1 of a comparison using a catalyst of structure of (1) type. Catalytic activity is going up rather than the time of using TEA by using TIBA. Moreover, limiting viscosity is higher than the time of the ethylene and propylene copolymer rubber which were obtained using TEA, and number average molecular weight shows the about 10 times higher value.

[0078] Furthermore, by using TIBA also from an example 5 and the example 3 of a comparison, catalytic activity is several 10 times as high as the time of using TEA, limiting viscosity is higher than the time of the obtained ethylene, a propylene, and diene copolymer rubber using TEA, and number average molecular weight shows the about 10 times higher value.

[0079] The result with the same said of the example 3, the example 2 of a comparison and the example 7, and the example 4 of a comparison using a catalyst of structure of (2) types as a catalyst (A) component is obtained.

[0080] Furthermore, also when methyl aluminoxane is used, the same effectiveness as the time of using TIBA is acquired. (Examples 1 and 2, examples 5 and 6, examples 7 and 8)

[0081]

[Table 1]

	A fruit ** An example				1	2	3	4	yield g	16	11	69	4.3
catalytic-activity x103	6.8	4.7	29.4	1.8	P-g/cat-mmol-hP	wt %	60	65	62	22	iodine		
numbers [eta] dl/g	1.82	2.11	2.18	1.43	consistencies g/cm3	0.857	0.860	0.853					
0.889Tg(s) **	-58	-53	-56	-52	Mn	134890	164820	166050	89790	Mw(s)	358750		
	389910	487490	266090		Mw/Mn	2.6	2.3	2.9	2.9				

[0082]

[Table 2]

	A fruit ** An example				5	6	7	8	yield g	53	20	1.1	2.1
catalytic-activity x103	22.5	8.5	0.5	0.9	P-g/cat-mmol-hP	wt %	65	62	31	32	iodine		
numbers 5.5 9.2	11.6	8.4	[eta] dl/g	2.65	3.48	1.82	1.99	consistencies g/cm3	0.858				
0.867 0.840 0.897	Tg, **	-52	-55	-56	-57	Mn	195160	188190	151700	162770	Mw		
	622790	682650	403030	367360	Mw/Mn	3.13	6	2.7	2.3				

— [0083]

[Table 3]

Table 1																		
A ratio					An example													
1	2	3	4	yield	g	7.6	5.3	1.8										
0.2 catalytic-activity x103	1.5	1.1	0.8	0.07	P-g/cat	mmol-hP	wt %	62	32	63	21							
iodine numbers	8.5	9.3	[eta]	dl/g	0.38	0.69	0.35	0.64	Tg	**	-56	-58	-56	-50	Mn			
11890	38540	16400	43050	Mw(s)	24190	71340	31980	79950	Mw/Mn	2.0	1.8	1.9	1.8					

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] It is a catalyst component (A) by this invention as explained above, The polymerization of ethylene and the alpha olefin is carried out under existence of the catalyst system containing (B) and (C). 30 to 90 % of the weight of ethylene contents, and a consistency (d) -- 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> etc. -- the manufacture approach of the ethylene-alpha olefin copolymer rubber whose manufacture of the copolymer rubber which has many properties is enabled -- And the polymerization of ethylene, an alpha olefin, and the nonconjugated diene is carried out. 30 to 90 % of the weight of ethylene contents and a consistency (d) were able to offer the manufacture approach of the ethylene-alpha olefin-disjugate diene interpolymer rubber whose manufacture of the copolymer rubber to which 0.840 - 0.900 g/cm<sup>3</sup> and the iodine number have many properties of 0.5-40 grade is enabled.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151205

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
210/02	M J G		210/02	M J G
210/18	M J P		210/18	M J P

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平7-254856	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月2日	(72) 発明者	山本 圭作 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-238837	(72) 発明者	若槻 榮 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)10月3日	(72) 発明者	穂積 英威 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願平7-245816		
(32) 優先日	平7(1995)9月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

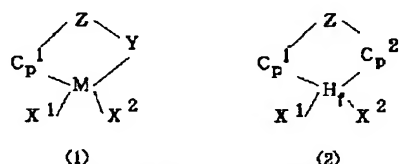
(54) 【発明の名称】 共重合体ゴムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い分子量を有し、望ましい特性を有する E P M、E P D M 共重合体ゴムの温和な条件下での製造方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A) 成分～(C) 成分を含有する触媒系の存在下、エチレン-α-オレフィン共重合体ゴムの製造方法。

(A) 成分：化学式 (1) 又は (2) で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第ⅤB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> はMまたはHfとπ結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を

有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第ⅤA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

(B) 成分：ポレート化合物

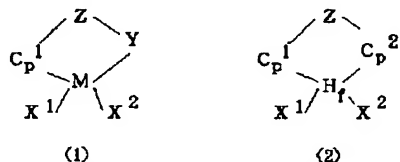
(C) 成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンと重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法。

(A)成分：化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第IVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第IVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

(B)成分：ポレート化合物

(C)成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物

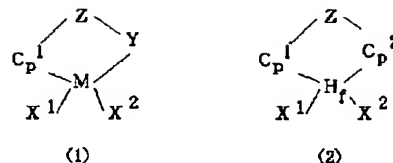
【請求項2】 (A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであり、

(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートであり、

(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン、又はトリイソブチルアルミニウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンと重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5～40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法。

(A)成分：化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第IVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第IVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

(B)成分：ポレート化合物

(C)成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物

【請求項4】 (A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであり、

(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートであり、

(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン、又はトリイソブチルアルミニウムである請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法に関するものである。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムは、それぞれEPMまたはEPDMとして知られるゴム材料であり、各種樹脂の改質材、電線被膜材、防水シート材、ベルトや各種ホース、さらには自動車部品材料として広範に用いられているものである。さらに必要な場合例えばイオウ、過酸化物等により加硫してゴム特性を増し使用される。

【0002】

【従来の技術】従来のこれらのゴムの製造方法としては、一般的には、バナジウム系の触媒をもちいてなされてきた。更にいくつかのオレフィン重合用触媒系が知られている。例えば、特開昭58-19309号公報には、遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンを触媒として用いるオレフィン類の製造方法が開示されている。該触媒は、高活性で共重合性には優れているもの

の、高価なアルミノキサンを大量に必要とするという問題があった。

【0003】また、特開平5-262823号公報、特開平5-43618号公報に、遷移金属錯体と硼素錯体と少量のアルミニウム化合物を触媒として用いるオレフィン類の重合方法が開示されている。この方法では、しかし、 $\alpha$ -オレフィン含量が高く、しかも密度が低く、二元または三元の高分子量の共重合体ゴムを製造するという目的には十分ではないという問題があった。

【0004】さらに、EP-A 0,612,768には、遷移金属錯体と硼素錯体とアルミニウム化合物を触媒として用い、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法が開示されているが、この方法では、高分子ポリマーを得るには高温の反応条件を必要とするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、これらのEPM、およびEPDMゴムをより効率的に、より安く、さらによりよい特性を有するものを製造するための製造方法の開発が望まれている。例えば、触媒活性がより高い触媒系の開発は、製造時間を下げ、従ってより効率的なコスト的に有利な製造方法を提供することになる。さらにこの場合、使用する触媒の量は減少するため、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスを省略可能とし、製品のコスト、さらには品質上極めて有利なものとなる。

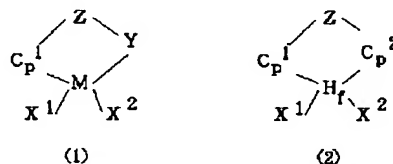
【0006】従って、本発明者らは、望ましい特性を有する共重合体ゴムの新規な製造方法について鋭意検討を重ねた結果、下記に記載する触媒系を使用することにより、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン、又はエチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンを下記(A)～(C)成分を含有する触媒系の存在下に共重合することにより、高い分子量を有し、望ましい特性を有するEPM、EPDM共重合体ゴムの温和な条件下での製造方法を見出し本発明を完成させるに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法、および、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、及び非共役ジエンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価0.5-40等の諸特性を有する三元共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法を提供するものである。

【0008】より具体的には、本発明は、下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及

び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法に係るものであり、(A)成分は、化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第IVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第IVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい)であり、(B)成分としては、ボレート化合物であり、(C)成分としてはメチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物である。

【0009】さらに、本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、特に(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであることを特徴とするものである。また、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とするものである。また、(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン又はトリイソブチルアルミニウムであることが特に好ましい。

【0010】また本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、(A)成分/(B)成分の使用量比(モル比)が1/(0.01-100)であることを特徴とするものである。さらに、(A)成分/(C)成分の使用量比(モル比)が1/(1-1000)であることを特徴とするものである。

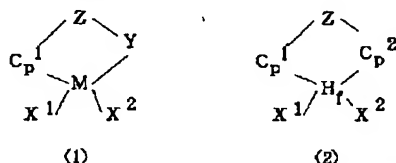
【0011】また、この重合方法において、重合温度を-20℃以上120℃未満で実施する共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0012】また、本発明はさらに、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン又は1-ブテンであることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0013】更にEPDMの三元共重合体ゴムの製造方法は、下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の

存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0014】(A)成分は、化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第IVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第IVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい)であり、(B)成分としては、ボレート化合物であり、(C)成分としてはメチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物である。

【0015】さらに、本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、特に(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル) ハフニウムジクロリドであることを特徴とするものである。また、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とするものである。また、(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン又はトリイソブチルアルミニウムであることが特に好ましい。

【0016】また本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、(A)成分/(B)成分の使用量比(モル比)が1/(0.01-100)であることを特徴とするものである。さらに、(A)成分/(C)成分の使用量比(モル比)が1/(1-1000)であることを特徴とするものである。

【0017】また、この重合方法において、重合温度を-20℃以上120℃未満で実施する共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0018】また、本発明はさらに、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン又は1-ブテンであることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0019】更に三元共重合体ゴムの製造方法として、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とする。エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体ゴムの製造方法に係るものであって触媒成分として

(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C)成分がトリイソブチルアルミニウムを使用し、重合は温度20-80℃、圧力1-300atmが最も効果的である。

【0020】更に三元共重合体ゴムの製造方法として、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体ゴムの製造方法に係るものであって触媒成分として

(A)成分がエチレンビスインデニルハフニウムジクロリド、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C)成分がトリイソブチルアルミニウムを使用し、重合は温度20-80℃、圧力1-300atmが最も効果的である。

【0021】

【発明の実施の形態】

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。

(原料、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン) 本発明においては、使用可能な $\alpha$ -オレフィンは特に制限されないが、特に炭素数3から10程度の鎖状のものが好適に使用可能である。例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどを挙げることができる。さらにこれらの $\alpha$ -オレフィンは一種類単体でも、またはこれらの複数の混合物も用いることも可能である。これら $\alpha$ -オレフィンの選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましいとする等である。

【0023】さらに、上記の種々の $\alpha$ -オレフィンをを用いる場合、一般的に、本発明に係る重合方法は実質的な条件の変更は必要なく、触媒各成分の量比、反応温度、反応圧力等を最適化することにより、望ましい特性を有する共重合体ゴムを得ることが可能であり、上記の反応条件のわずかな調整は、当業者の知識を用いて容易に実施可能なものである。例えば、各触媒成分の量比を本発明で開示される範囲で変化させ、望ましい特性を有する共重合体を得る重合条件を見出し得る。

【0024】本発明において使用可能な非共役ジエンもまた、特に制限はない。環状、または鎖状の種々のジエン化合物が好適に使用可能である。環状非共役ジエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン等であり、鎖状非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン等である。

【0025】本発明に係る望ましい特性を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体の製造において、これら非共役ジエンの選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましいものとする等である。

【0026】さらに、上記の種々の非共役ジエンを用いる場合、一般的に、本発明に係る重合方法は本明細書に開示される条件と実質的な変更は必要なく、例えば触媒の選択、各触媒各成分の量比、反応温度、反応圧力等を最適化することにより、望ましい特性を有する共重合体ゴムを得ることが可能であり、上記の反応条件のわずかな調整は、当業者の知識を用いて容易に実施可能なものである。例えば、各触媒成分の量比を本発明で開示される範囲で変化させ、望ましい特性を有する共重合体を得る重合条件を見出し得る。

【0027】（触媒系）本発明に係る、好ましい特性を有する共重合体の製造法に使用可能な触媒系の構成としては、触媒成分（A）、助触媒成分（B）、（C）を必須のものとする。

【0028】本発明で好ましく使用可能な（A）成分としては、前記化学式（1）または（2）で表される一群の遷移金属錯体である。ここで式中、Mは周期律表第I VB族の遷移金属を表し、 $Cp^1$  および  $Cp^2$  はMまたはHfと $\pi$ 結合し得るシクロペンタジエニル基又はその誘導体基を表し、 $X^1$  及び  $X^2$  はアニオン性配位子又は中性ルイス塩配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第I VA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。

【0029】本発明において好適に使用可能な化学式（1）具体例としては、（第3級ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、（第3級ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、（メ

チルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、（エチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-メチレンチタンジクロリド、（第3級ブチルアミド）ジメチル-（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、及び（フェニルホスフィド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジルなどの金属配位錯体を挙げることができる。

【0030】さらに、化学式（2）で表される化合物の具体例としては、エチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス（3-メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス（4-*t*-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス（3-メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス（4-*t*-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピリデンビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）

ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0031】さらに本発明においては、上記した触媒は、単独でも、または2種以上組合せて用いることもできる。

【0032】本発明の触媒系を構成する助触媒 (B) 成分は、上記の成分 (A) 中の遷移金属と反応し、イオン性の錯体を形成するボレート化合物である。すなわち、

(B) 成分は上記の遷移金属錯体をカチオン性にしうる化合物であり、さらに生成したカチオン性の化合物に対して、むしろ弱く配位するか又は相互作用をするが、反応はせず、対アニオンを提供するボレート化合物である。具体的には、本発明において好適に使用可能なものとしては、活性プロトンを含むものとしてテトラキスフェニルボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのアンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩などがあげられる。さらに活性プロトンを含むかつ、カルボニウムイオンなどのルイス酸を有するものとしては、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどに代表されるイオン性化合物があげられる。

【0033】より具体的な例として、以下化学式 (3) に示されるようなイオン対を有するイオン性化合物と中性のルイス酸性の化合物をあげることができる。

$[D^+][E^-]$  (3)

化学式 (3) で表される  $[D^+]$  の具体例としては、活性プロトンを含むトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウム、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム、トリフェニルホスホニウム、トリ (o-トリル) ホスホニウム、トリ (p-トリル) ホスホニウム、トリ (メシチル) ホスホニウムなどの化合物、あるいは活性プロトンを含むしないトリフェニルカルベニウムイオン、トロピリウムイオンなどがあげられる。さらに  $[E^-]$  の具体例としては、テトラフェニルボレート、テトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラ (o-フルオロフェニル) ボレート、テトラ (p-フルオロフェニル) ボレート、テトラ (m-フルオロフェニル) ボレート、テトラ (3, 5-ジフルオロフェニル) ボレート、テトラ (2, 5-ジフルオロフェニル) ボレート、テトラ (2, 6-ジフルオロフェニル) ボレート、テトラ (o-トリル) ボレート、テトラ (p-トリル) ボレート、テトラ (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、テトラ (2, 5-ジメチルフェニル) ボレート、

ル) ボレート、オクタデカボレート、ドデカボレート、1-カルバウンデカボレート、1-カルバドデカボレートなどがあげられる。

【0034】さらに、本発明の触媒系を構成する助触媒 (C) 成分は、 $R_2AlO(Al(R)-O)_nAlR_2$  のような直鎖状又は  $(Al(R)-O)_{n+2}$  のような環状のメチルアルミノキサン (Rはメチル基、nは重合度0~40、好ましくは5~40) または少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物である。さらに有機アルミニウム化合物は、通常化学式 (4) で表される。

$AlR^bR^{b'}R^{b''}$  (4)

ここで  $R^b$ 、 $R^{b'}$ 、 $R^{b''}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基又は炭化水素基を表し、そのうち少なくとも1つは分岐を有する炭化水素基であることが必要である。一般式 (4) で表される化合物の具体的な例としては、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、トリ n-ブチルアルミニウム、ジ n-ブチルアルミニウムクロリド、n-ブチルアルミニウムジクロリドなどがあげられ、特にトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

【0035】本発明において、上記説明した触媒系の選択については、本明細書で開示される条件から実質的な変更を必要とはしないけれど、生成物たる共重合体の有する望ましい特性を得るためには、上記の触媒系の種類の組合せについては、容易に最適化し、選択可能である。例えば、生成物たる共重合体ゴムの望ましい特性に対して、当業者において公知の実験計画法等に基づいて、最適な触媒成分 (A)、および最適な助触媒 (B)、(C) の種類、および量比の選択により製造の最適条件を見出すことは容易である。

【0036】本発明で用いられる触媒系は、(A)、(B) 及び (C) を主成分とするものであり、これらの量比はもちろんその種類、および望ましい生成物の特性等に依存し限定されるものではないが、一般的には、(A) 成分 : (B) 成分の比 (モル比) は、通常、1 : 0.01~1 : 100であることが好ましく、さらに好ましくは1 : 0.5~1 : 10の範囲であり、特に好ましいのは1 : 1~1 : 5の範囲である。また、(C) 成分は、通常 (A) 成分1モルに対し、通常1~1000モル、好ましくは1~500、特に好ましいのは1~300モル使用される。特にメチルアルミノキサンは高価であり、使用量は少ないほどコストの観点から好ましい。

【0037】上記の成分比はあくまで一般的なものであり、当業者にとって、望ましい特性を有する共重合体ゴ

ムの最適な製造条件の選択は、例えば通常の実験計画法等に基づき決定することが可能である。

【0038】(重合反応) 本発明にかかる望ましい特性を有する共重合体ゴムを製造するための重合方法としては特に制限されない。チーグラナーナッタ触媒系、またはカミンスキー触媒系によりエチレン、またはプロピレン等の重合条件を好ましく使用可能である。本発明に係る望ましい特性を有する共重合体を製造可能であれば、例えば、モノマーを溶媒とする塊状重合法、また適当な溶媒中での溶液重合法、さらに適当な不活性溶媒中での懸濁重合法、さらには、種々の圧力下での気相重合法などのいずれの方法を用いてもよい。さらにバッチ法でも、連続法でもよい。本発明に係る望ましい特性を有する共重合体の製造方法において本発明書で開示される構成を実質的な変更するものではないが、各重合法において必要な特有の制御条件については、本発明に係る触媒系の選択、さらには、必要ならば本発明に係る触媒系にさらに適当な支持剤等を付加すること、重合モノマーの濃度調節、攪拌条件、反応温度の調節、生成重合体の分離方法については通常の方法において最適化可能である。

(「新ポリマー製造プロセス」佐伯康治、尾見信三著)

【0039】本発明の実施例では、溶液重合法による重合を開示しているけれども、本発明にかかる望ましい特性を有する共重合体を製造する方法は、それに限定されることはないのもちろんである。上記の種々の重合反応の制御条件の最適化は、もちろん溶液重合法での知見を利用することが可能である。従って溶液重合法による本発明の1つの最適な実施態様を以下に説明する。

【0040】(溶液重合方法)

触媒系の調整

本発明において触媒成分の接触の順番には特に制限はなく、使用する、重合条件、使用するモノマーの種類、または添加条件等により選択可能である。例えば、(A)成分と(B)成分を予め接触させてそのまま使用してもよいし、または(A)成分と(B)成分を接触させて得られる接触生成物を分離、洗浄して使用してもよいし、また重合系内で(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。さらに(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分、または(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。

【0041】各成分を接触させる方法としては、予め重合反応系外で接触調整させてもよく、重合反応系内で接触させてもよい。更に触媒成分はモノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に直接加えることもできる。さらに触媒成分は、必要に応じて、無機(例えばゼオライト系)あるいは有機の担体(例えばポリマービーズ)に担持して用いてもよい。触媒をあらかじめ調製する場合に用いられる不活性化炭化水素溶媒としては、特に制限はないが、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油

などの脂肪族炭化水素、またはシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、さらにベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、およびエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの混合物などを使用することが可能である。また、調製温度は、通常、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましく、圧力、調製時間は任意に設定することができる。

【0042】調製温度が低いときには長時間の調製時間が必要となるであろう。又、触媒成分が分解反応をおこしたり、過剰な温度下において反応させたとき、触媒活性が減少する。好ましくは触媒は重合反応条件温度で調製する。具体的には、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

【0043】重合溶媒として本発明においては特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、またはシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、さらにペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、またはクロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。さらにこれらの溶媒は単独でも、2種以上のものを組合せてもよい。また $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶解またはその一部として用いることも可能である。

【0044】重合温度は、本発明に係る望ましい特性を有する共重合体を最適に製造するため、当業者に公知の種々の方法、例えば実験計画法等により最適化可能である。一般的には、本発明においては、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $120^{\circ}\text{C}$ 未満が好ましく、さらに好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度である。重合反応温度があまりに低い場合においては、反応活性が低く實際上反応の進行が停止する。またあまりに高温にすると触媒系が分解等により失活し、望ましくない副反応が並行したり、また重合反応自体が停止する。従って、望ましい触媒活性を持続し、かつ実際の重合反応速度を得るために、好適に反応温度が定まることになる。本発明に係る触媒系は特に温度による影響が大きく、生成物たる共重合体の分子構造、分離量等の調整のためには最も大きく影響する因子のひとつである。反応温度の最適化については、反応温度を変化させることにより、容易に望ましい温度幅を見出すことが可能である。

【0045】反応の進行をモニターするためには、種々の有機化学的分析方法が使用可能であり、部分的サンプリングにより各種スペクトルスコーピー(IR、NMR等)により簡便にモニター可能となる。

【0046】共重合体ゴム

重合反応生成物の反応溶液からの分離は、特に制限はなく、溶媒を蒸留により、除く方法、水蒸気を付加するこ

とで溶媒を除く方法、またはメタノール等の貧溶媒を加えることにより沈殿させる方法等が可能である。さらに分離、回収により重合溶液から回収した生成物を乾燥して固体状のランダム共重合体ゴムを得ることができる。

【0047】本発明に係る製造方法に基づき溶液重合方法で得られる共重合体ゴムは、一般的に以下の特性を有するものが製造可能である。すなわち、エチレン含量が30～90重量%であり、好ましくは32～88重量%、特に好ましくは35～85重量%の範囲のものである。またガラス転移温度( $T_g$ )は少なくとも-20℃以下であり、好ましくは少なくとも-30℃以下であること、特に好ましくは-40℃以下のものである。本発明に係る共重合体ゴムの1つの望ましい特性としての密度( $d$ )が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>の範囲、好ましくは0.845～0.900 g/cm<sup>3</sup>の範囲であり、特に好ましくは0.850～0.898 g/cm<sup>3</sup>の範囲である。さらに本発明に係る共重合体ゴムの1つの望ましい特性として、共重合体ゴムがエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムである場合には、そのヨウ素価0.5～40の範囲であり、好ましくは1～30の範囲であり、特に好ましくは2～25の範囲のものである。

【0048】さらに、70℃キシレン中で測定したランダム共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ としては、通常、1.0 dl/g <  $[\eta]$  < 8 dl/gの範囲であり、好ましくは1.0 dl/g <  $[\eta]$  < 6 dl/gであり、特に好ましくは1.0 dl/g <  $[\eta]$  < 5 dl/gで表される範囲にある。

【0049】さらに共重合体ゴムの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量で表記すれば、重量平均分子量 $M_w$ が100,000～10,000,000が好ましく、さらに150,000～1,000,000であることが好ましく、特に200,000～1,000,000であることが好ましい。また数平均分子量 $M_n$ においては50,000～5,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは80,000～500,000であり、特に好ましくは100,000～500,000の範囲のものである。さらに分子量分布( $M_w/M_n = A_w/A_n$ )は1.3～4.5であることが好ましく、さらに好ましくは1.3～3.8の範囲であり、特に好ましくは1.3～3.0の範囲である。

【0050】以上の特性パラメーターを有する本発明に係る製造方法により得られる共重合体ゴムは、ゴム材料特性としての一般的に使用されているEPM、またはEPDMの諸性質と実質的に同様のものが得られる。例えば(1)ムーニー粘度( $M1_{1+4}$  120℃)は5以上のものであり、これは本明細書に記載される極限粘度 $[\eta]$ では1程度に対応する。さらに、(2)MFR(190℃)においては18以下の正数である。

【0051】さらには、本発明に係る製造方法において、上記に説明した好ましい特性のうち特に分子量の制御については重要であるが、本発明に係る製造方法においては、触媒系の選択、その成分比の最適化および重合温度の最適化により制御可能である。特に、触媒系の選択では、本発明の必須構成要件である成分(C)、メチルアルミノキサン、または少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物、特にイソブチル基を有する有機アルミニウム化合物の選択の影響が大きい。

【0052】本発明に係る触媒系においては、上記の望ましい共重合体ゴムを製造する目的においては、分岐のない例えばトリエチルアルミニウムに比較して、メチルアルミノキサンや分岐のあるイソブチル基を有する有機アルミニウム(例えば、TIBA)の選択が特に好適な選択であるのは、該有機アルミニウム配位により、本発明に係る製造条件においての比較的温和な重合反応温度でも、触媒活性中心において、高い触媒活性を維持させ、かつ重合生成物の高分子化を促進するものと推定される。

#### 【0053】

##### 【実施例】

(共重合体ゴム特性の測定方法) 極限粘度 $[\eta]$ の測定は、70℃キシレン中でウベローデ粘度計を用いて行った。具体的には、以下の手順で行った。

【0054】サンプルは300mgを100mlのキシレンに溶解し、約3mg/mlの溶液を調製した。さらに当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを70℃(±0.1℃)の高温水槽中でウベローデ粘度計を用いて測定した。それぞれの濃度で各3回繰返し、得られた値を平均して求めた。

【0055】分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法(Waters社製、150-CALC/GPC装置)により行った。

【0056】溶出溶液は $\alpha$ -ジクロロベンゼン、測定温度は140℃使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン(東ソー社製、分子量68-8,400,000)を用いた。得られたポリスチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )、数平均分子量( $M_n$ )、さらにこれらの比( $M_w/M_n$ )を分子量分布とする。

【0057】測定サンプルは約5mgの共重合体を5mlの $\alpha$ -ジクロロベンゼンに溶解し、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 $\mu$ lをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。密度( $d$ )は水中置換法を用いて測定した。具体的には25×25×2mmにプレス成形したサンプルを自動比重計(東洋精機社製)を用いて23℃の密度をA/(A-B)X式より計算によって求めた(A:試料空气中重量、B:試料水中



重量、X：水温補正係数）ガラス転位温度 $T_g$ はセイコー電子工業社製DSC200装置により測定した。

【0058】各々のサンプルは約10mgをアルミ製サンプルセルにセットし、温度-150℃から150℃へ10℃/分で昇温を行い測定した。

【0059】得られた共重合体ゴムのプロピレン含量は、赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）により、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体（50：50）を標準品として用いて測定した。測定サンプルは、ホットプレス機を用いて約0.1mmのフィルムとして測定した。

【0060】測定は文献値（赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション 高山、宇佐美 等著 又はDie Makromolekulare Chemie, 177, 461 (1976) Mc Rae, M. A., Madams, W. F. 等著）に順じ1155 $\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク（メチル分岐）をマーカーとして3回測定した値の平均値とした。

【0061】同様にEPDMのヨウ素価はポリ5-エチリデン-2-ノルボルネンを標準品として用い、赤外スペクトルにより測定し、1688 $\text{cm}^{-1}$ （ENB二重結合）の吸収ピークをマーカーとした値とした。

【0062】触媒活性は、実施例1に記載の反応条件に基づき30分間の重合時間経過後に生成した共重合体ゴムの重量（g）を、使用した触媒（成分（A））のミリモル数で割り、さらに1時間当たりの量に換算した $P-g/cat-mmol \cdot h$ で表した。

#### 【0063】実施例1

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を設けた容量2lのセパラブルフラスコ反応器を減圧して後窒素ガスを導入し、内部を窒素ガス置換した。このフラスコに乾燥したn-ヘキサン1Lを重合溶媒として導入した。ここにエチレン、プロピレン混合ガス（流量、エチレン：プロピレン=8：2NL/min）を常圧にて連続フィードし、恒温水槽を用いて溶媒の温度を30℃とした。

【0064】次いで、トリイソブチルアルミニウム（以下TIBAと略記、1.175mmol）を重合溶媒へ添加した。

【0065】（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド（特開平3-163088に記載の方法に従い合成、0.0047mmol）重合溶媒中に添加し、続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）をトルエン10mlに溶解した溶液を添加し、30分攪拌することにより、重合反応を行った。その後、反応混合物から溶媒をロータリーエバポレーターで除くことにより、16gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0066】実施例2

実施例1においてTIBAの代わりに重合度7以上のトルエン溶液メチルアルミノキサン（東ソー、アクゾ社製2mol/lトルエン溶液、以後MAOと略記）1.175mmolを用いた以外は、実施例1と同様の条件で行い、11gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0067】実施例3

実施例1において使用したトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりに、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）を用いた以外は、実施例1と同様の条件で行い、69gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0068】比較例1

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド（0.0052mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.026mmol）を用い、さらに実施例1において使用したTIBAの代わりにトリエチルアルミニウム（以後TEAと略記、1.300mmol）を用いた以外は、実施例1と同様の条件（ただし重合時間は1時間）で実施し、7.6gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

#### 【0069】実施例4

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、TIBA（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、4.3gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0070】比較例2

実施例1において（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド0.0047mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.0236mmol、TEA1.175mmolを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い1時間重合させた。その結果、5.3gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。



#### 【0071】実施例5

実施例1において5-エチリデン-2-ノルボルネン（以後ENBと略記、8mmol）をさらに、触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、53gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

#### 【0072】実施例6

実施例1においてENB（8mmol）をさらに、触媒添加前に添加し、かつTIBAの代わりにMAO（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、20gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

#### 【0073】比較例3

実施例1においてENB（8mmol）をさらに、触媒添加前に添加し、かつTIBAの代わりにTEA（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、1.8gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

#### 【0074】実施例7

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、TIBA（1.175mmol）を用い、さらにENB（8mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、1.1gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

#### 【0075】実施例8

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタ

フルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、MAO（1.175mmol）を用い、さらにENB（4mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、2.1gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

#### 【0076】比較例4

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.022mmol）、TEA（1.100mmol）を用い、さらにENB（4mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、0.2gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

【0077】結果から次のことがわかる。触媒（A）成分として（1）式の構造の触媒を使った実施例1と比較例1によって明確に示されている。TIBAを使用することによってTEAを使用した時よりも触媒活性は上昇している。又、得られたエチレン、プロピレン共重合体ゴムはTEAを使用した時よりも極限粘度は高く、数平均分子量は約10倍高い値を示してゐる。

【0078】更に、実施例5と比較例3からもTIBAを使用することによりTEAを使用した時よりも触媒活性は数10倍高く、得られたエチレン、プロピレン、ジエン共重合体ゴムはTEAを使用した時よりも極限粘度は高く、数平均分子量は約10倍高い値を示してゐる。

【0079】触媒（A）成分として（2）式の構造の触媒を使った実施例3と比較例2、実施例7と比較例4についても同様の結果が得られている。

【0080】更に、メチルアルミノキサンを使用した時もTIBAを使用した時と同様な効果が得られている。（実施例1と2、実施例5と6、実施例7と8）

#### 【0081】

#### 【表1】

	実		施		例
	1	2	3	4	
収量 g	16	11	69	4.3	
触媒活性 $\times 10^3$	6.8	4.7	29.4	1.8	
P-g/cat $\cdot$ mmol $\cdot$ h					
P wt%	60	65	62	22	
ヨウ素価					
$[\eta]$ dl/g	1.82	2.11	2.18	1.43	
密度 g/cm $^3$	0.857	0.860	0.853	0.889	
Tg $^{\circ}$ C	-58	-53	-56	-52	

Mn	134890	164820	166050	89790
Mw	358750	389910	487490	266090
Mw/Mn	2.6	2.3	2.9	2.9

【0082】

【表2】

	実		施	例
	5	6	7	8
収量 g	53	20	1.1	2.1
触媒活性 $\times 10^3$	22.5	8.5	0.5	0.9
P-g/cat $\cdot$ mmol $\cdot$ h				
P wt%	65	62	31	32
ヨウ素価	5.5	9.2	11.6	8.4
$[\eta]$ dl/g	2.65	3.48	1.82	1.99
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.858	0.867	0.840	0.897
Tg °C	-52	-55	-56	-57
Mn	195160	188190	151700	162770
Mw	622790	682650	403030	367360
Mw/Mn	3.1	3.6	2.7	2.3

【0083】

【表3】

	比		較	例
	1	2	3	4
収量 g	7.6	5.3	1.8	0.2
触媒活性 $\times 10^3$	1.5	1.1	0.8	0.07
P-g/cat $\cdot$ mmol $\cdot$ h				
P wt%	62	32	63	21
ヨウ素価			8.5	9.3
$[\eta]$ dl/g	0.38	0.69	0.35	0.64
Tg °C	-56	-58	-56	-50
Mn	11890	38540	16400	43050
Mw	24190	71340	31980	79950
Mw/Mn	2.0	1.8	1.9	1.8

【0084】

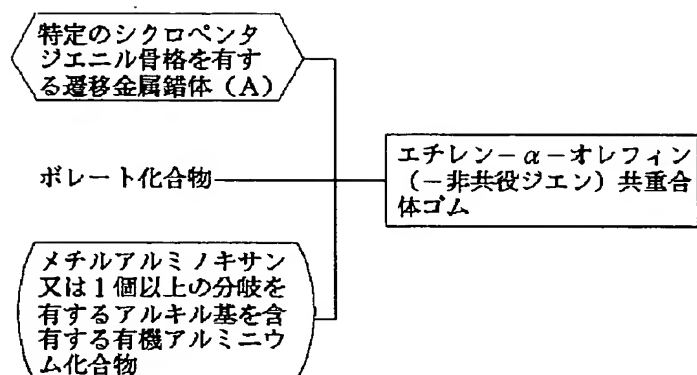
【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、触媒成分(A)，(B)，(C)を含む触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840~0.900g/cm<sup>3</sup>等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法、および、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、及び非共

役ジエンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840~0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-4.0等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 古澤 敦子  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内